

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-216950

⑥Int.Cl.
C 04 B 24/26

識別記号

府内整理番号
A-6526-4G

⑦公開 昭和62年(1987)9月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑧発明の名称 セメント用分散剤

⑨特 願 昭61-57443

⑩出 願 昭61(1986)3月16日

⑪発明者	木之下 光男	愛知県宝飯郡御津町西方揚浜5番地の8
⑫発明者	青山 晴洋	豊橋市北島町字北島238番地
⑬発明者	今村 繁	豊川市森4丁目68番地12
⑭発明者	杉浦 文俊	蒲郡市竹谷町作間26番地の5
⑮出願人	竹本油脂株式会社	蒲郡市港町2番5号
⑯代理人	弁理士 入山 宏正	

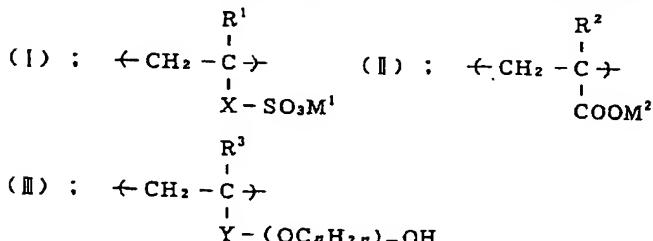
明細書

1. 発明の名称

セメント用分散剤

2. 特許請求の範囲

1 下記式(I)で示される構成単位及び下記式(II)で示される構成単位並びに下記式(III)で示される構成単位を含有する水溶性或いは水分散性のビニル重合体であつて、式(I)で示される構成単位／式(II)で示される構成単位／式(III)で示される構成単位 = 5～40 / 90～30 / 5～30 (各重量%) であるビニル重合体を主成分とすることを特徴とするセメント用分散剤。



(但し、R¹、R²、R³はH又はCH₃。M¹、M²はアルカリ金属、アルカリ土類金属又はアルカノ

ールアミン。mは1～10の整数。nは2又は3。Xは $\leftarrow CH_2 \rightarrow_2$ 、-COOX¹- 又は $-CONHX^2-$ で、ここにiは0又は1、X¹は $\leftarrow CH_2 \rightarrow_2$ 、 $\leftarrow CH_2 \rightarrow_3$ 、 $-CH_2 - \overset{|}{CH} - CH_2 -$ 、
 $\overset{|}{OH}$

$\overset{|}{O} - CH_2 - CH - CH_2 O - \overset{|}{O}$ 又は $- CH_2 - \overset{|}{CH} - CH_2 OC - \overset{|}{O}$ 、
 $\overset{|}{OH} \qquad \overset{|}{OH}$

X²は炭素数1～5のアルキレン基。Yは $-CH_2 -$ 又は $-COO -$ 。]

3. 発明の詳細を説明

<産業上の利用分野>

本発明はセメント用混和剤としての分散剤に関する。

コンクリートは、セメント、砂利、砂等を水と共に練り、セメントの水和反応によって硬化せるものであるが、このとき補助剤として分散剤が多くの場合で使用される。分散剤は、水系におけるセメント粒子の分散をよくすることにより、作業性を向上させ、セメントの水和反応を助長し、

減水効果をもたらすものであり、結果としてコンクリート等の強度を向上するものである。したがって、セメント用分散剤には、1)セメント粒子の分散性が大きいこと、2)該分散性の経時変化が少ないと(スランプロスが少ないと)、3)硬化体の強度低下につながる過大なエントレンドエラーを起さないと、4)経済性がよいこと等、以上の諸特性が要求される。

本発明は総じてかかる要求に応える改良されたセメント用分散剤に関するものである。

<従来の技術、その問題点>

従来、セメント用分散剤として、リグニンスルホン酸塩、オキシカルボン酸塩、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物、多環芳香族スルホン酸塩、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物塩等、多くの提案がある。これらにはそれぞれ、相応の特長がある反面で相応の問題点もあることは周知の通りである。

一方、例えば鎖状オレフィン-エチレン性不飽和ジカルボン酸共重合物の水溶性塩のように、ビ

離い。

<発明が解決しようとする問題点、その解決手段>

本発明は、叙上の如き従来の問題点、特にビニル重合体に関する問題点を解決して、前述したような要求を全て充足する改良されたセメント用分散剤を提供するものである。

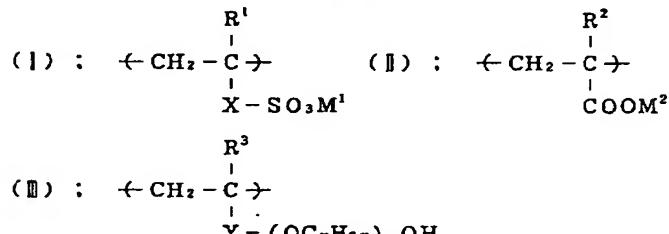
しかして本発明者らは、以上の実情に鑑みて、良好なセメント用分散剤を得るべく鋭意研究した結果、分子内に3種類の特定の構成単位をそれぞれ所定割合で含有するビニル重合体がセメント用分散剤として他のビニル重合体にはみられない優れた諸特性を持つことを見出し、本発明を完成するに到った。

すなわち本発明は、

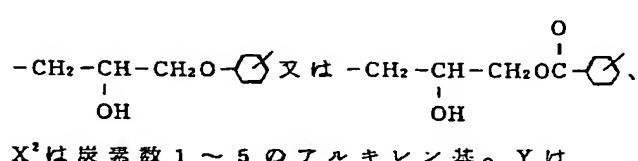
下記式(I)で示される構成単位及び下記式(II)で示される構成単位並びに下記式(III)で示される構成単位を含有する水溶性或いは水分散性のビニル重合体であつて、式(I)で示される構成単位／式(II)で示される構成単位／式(III)で示される構

ニル重合体をセメント用分散剤に応用しようとする各種の提案がある(特開昭59-162160、特開昭59-162164、特開昭59-195565、特開昭59-203745、特開昭60-16852、特開昭60-27636、特開昭60-54957)。しかし、これらの従来提案には、部分的に有効なものもあるが、セメント用分散剤に対する前述したような要求を全て充足するものはなく、実用に供するには未だ不充分という問題点がある。尚、ビニル重合体については、これをセメント用分散剤ではなく、水中コンクリート用混和剤として使用する提案もある(特開昭60-42264)。この提案は、ビニル重合体に増粘剤としての効果を期待して、該ビニル重合体を水中へのセメント逸散防止のために使用するものであり、該ビニル重合体にセメント用分散剤のような例えば経時の変化の少ない分散効果を求めるものではない。実際、この提案中で良好な結果が得られるとされているビニル重合体をセメント用分散剤として使用してみても、よい結果は得

成単位 = 5 ~ 40 / 90 ~ 30 / 5 ~ 30 (各重量%)であるビニル重合体を主成分とすることを特徴とするセメント用分散剤に係る。



[但し、R¹、R²、R³はH又はCH₃。M¹、M²はアルカリ金属、アルカリ土類金属又はアルカノールアミン。mは1~10の整数。nは2又は3。Xは-CH₂-、-COOX¹-又は-CONHX²-で、ここにiは0又は1、X¹は-CH₂-、-CH₂-、-CH₂-CH-CH₂-、



-CH₂- 又は -COO-。)

本発明のビニル重合体において、式(I)で示される構成単位を形成するモノマー成分としては、ビニルスルホネート、アリルスルホネート、メタリルスルホネート等のアルケニルスルホネート類、2-アクリロキシエチルスルホネート、2-メタクリロキシエチルスルホネート、3-アクリロキシプロピルスルホネート、3-メタクリロキシプロピルスルホネート、3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート等のアクリロキシスルホネート類やメタクリロキシスルホネート類、アクリルアミドメタンスルホン酸、アクリルアミドエタンスルホン酸、メタアクリルアミドメタンスルホン酸等のアクリルアミドスルホネート類やメタアクリルアミドスルホネート類、及びこ

となったり、空気量が過大になりやすくなったりする。分散性の経時変化に関する本発明の後述するような特長的効果は、式(I)～(III)で示される各構成単位それ自体の本質的特性及び当該共重合体の化学構造並びに当該共重合体において取りうるその豊富な組合せや数によるものと考えられる。

本発明のビニル重合体は、以上説明したよう式(I)～(III)で示される各構成単位をそれぞれ所定割合で含有するものであれば他の構成単位を含有していてもよく、これには例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート類、その他にアクリルアミド、メタクリルアミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸等がある。

本発明のビニル重合体の分子量は数平均分子量500～20000(GPC法、ポリエチレンリコール換算)にするのが好ましく、これより高すぎると当該ビニル重合体をセメント用分散剤と

れらの塩等がある。また、式(I)で示される構成単位を形成するモノマー成分としては、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらの塩等がある。更に、式(II)で示される構成単位を形成するモノマー成分としては、エチレングリコールやプロピレングリコールにエチレンオキサイドやプロピレノキサイドを単独で或いは混合で重合したポリアルキレングリコールの如きグリコール類のモノアクリレート、モノメタクリレート、モノアリルエーテル、モノメタリルエーテル等がある。

本発明のビニル重合体は、式(I)～(III)でそれぞれ示される各構成単位を含有することを必須とし、また各構成単位の含有割合は、式(I)で示される構成単位／式(II)で示される構成単位／式(III)で示される構成単位 = 5～40 / 90～30 / 5～30 (各重量%)とする。いずれの構成単位が欠けても、またいずれの構成単位が上記含有割合の範囲から外れても、当該ビニル重合体をセメント用分散剤として使用した場合に、効果の経時変化が起きやすくなったり、分散力が不足気味

して使用した場合に分散性が不足気味となり、逆にこれより低すぎると経時変化が起き易くなる傾向を示す。

本発明のビニル重合体の製造方法は、本発明で特に限定するものではなく、従来公知の方法がいずれも適用できるが、操作の簡便さ等から、水系或いは水／水溶性有機溶媒の混合系で溶液重合するのがよく、得られた重合体を更に加水分解等で変性することもできる。

本発明に係るセメント用分散剤は、以上説明したビニル重合体のみから成っていても、或いは本発明の効果を損なわない範囲において、ある特定の特性を強化するため、又は他の目的のため、他の成分を含有していてもよい。このよう他の成分としては例えば、A-E剤、凝結遮延剤、防腐剤、防黴剤等がある。

以下、本発明の構成及び効果をより具体的にするため、本発明のビニル重合体の合成例、実施例等を挙げるが、本発明はこれらの各例に限定されるものではない。

<合成例>

アクリル酸4.5部（重量部、以下同じ）、ビニルスルホン酸ソーダの3.0%水溶液3.0部及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート6部を、温度計、滴下ロート、窒素導入管及び攪拌機付きの四つロフラスコに仕込み、更に水26.3部を入れて均一溶解した後、空気を窒素置換した。次いで連鎖移動剤としてチオグリコール酸アンモニウムの5.0%水溶液6.7部を投入し、系の温度を温水浴にて60℃に加温した。そして過硫酸アンモニウムの9%水溶液4.9.5部を滴下し、重合を開始して、5時間反応させ、重合を完結させた（実施例1のビニル重合体）。

以下、第1表及び第2表中のビニル重合体（実施例2～14、比較例1～16）をほぼ同様に重合した。

<試験方法>

得られたビニル重合体等を各々使用し、次の条件及び方法下にコンクリート試験を行なって、スランプと空気量、それらの経時変化（直後→60

一状態とした直後にサンプリングした。引き続き、低速（4 r.p.m.）で60分間攪拌してサンプリングした。そして、各サンプルについてスランプ及び空気量を測定した。また、直後のサンプルについて、1週及び4週後の圧縮強度を測定した。

<実施例1～14>

第1表に記載の実施例1～14を各々調整し、前述の試験方法にしたがって各サンプルを測定した。結果を同表に示した。

分後）及び圧縮強度を測定した。

・条件：セメント（小野田社製普通ポルトランドセメント）を320kg/m³、細骨材（大井川砂、比重2.62）を880kg/m³、粗骨材（鉢地山碎石、比重2.65）を932kg/m³、水（蒲郡市水）を182kg/m³。また、ビニル重合体等（分散剤）を0.15重量%（対セメント）。この使用量はビニル重合体を使用する各実施例の目標スランプを21cmとする量である。したがって、ビニル重合体を使用しない比較例17、18については、各分散剤を同じ目標スランプとする適量（対セメントでそれぞれ、0.3重量%、0.25重量%）で使用した。更に、AE剤（併用剤、竹本油脂社製、チューポールC、アルキルサルフェートその他を含む）を適量使用した（第1表及び第2表に記載）。この使用量は直後の空気量を4～6%とする量である。したがって、分散剤のみで直後の空気量が6%を超えるものはAE剤を無添加とした。

・方法：全材料を、第1表及び第2表に記載の通りで傾胴ミキサーに投入後、3分間攪拌して均

第1表(実施例)

No		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
I	A B C D E	15	15	15	15	15	15	15	15	30	15	15	15	35	8
II	M N	75	75	75	60	55	75	75	77	55	60	60	55	42 40	40
III	a b c	10	10	10	25	30	10	10	8	15	15	15	10	10	10
その他	d e									10		10	10	10	
ビニル重合体分子量		640	590	680	770	490	670	610	550	540	810	760	850	510	540
A E 剤 使用量		25	25	25	10	10	25	25	25	10	10	10	10	10	25
直 後	スランプ	21.2	20.5	21.5	20.9	20.9	20.5	20.4	20.6	21.5	21.5	21.4	21.7	20.8	20.4
	空気量	4.2	4.0	4.2	4.5	4.7	4.1	4.0	4.0	4.5	4.3	4.4	4.5	4.6	4.2
60分	スランプ	19.6	19.3	19.7	19.9	19.7	19.5	19.3	19.6	19.8	20.0	19.9	20.7	19.7	19.9
	空気量	4.1	4.2	3.9	4.0	4.0	3.9	3.8	3.9	4.0	4.0	4.2	4.2	3.9	3.9
1週	圧縮	247	250	255	249	258	247	246	244	255	253	250	255	249	245
4週	強度	401	398	401	395	389	400	391	395	399	403	401	411	399	392

注) I, II, IIIはそれぞれ、式(I), 式(II), 式(III)に相当の構成単位で、Aはビニルスルホネートナトリウム塩、Bはメタリルスルホネートナトリウム塩、Cは2-メタクリロキシエチルスルホネートナトリウム塩、Dは3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロビルスルホネートナトリウム塩、Eは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネートトリエタノールアミン塩、Mはアクリル酸、Nはメタクリル酸、aは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、bはポリオキシエチレン(4モル)メタクリレート、cはポリオキシエチレン(8モル)アリルエーテルである。そしてdはアクリルアミド、eはメチルアクリレートである。

ビニル重合体分子量は表中数値×10³、A E 剤 使用量は表中数値×10⁻⁴重量% (対セメント) である。スランプの単位はcm、空気量の単位は%、圧縮強度の単位はkg/cm²である。これらは第2表の場合も同じ。

<比較例1～18>

第2表に記載の比較例1～18を各々調整し、前述の試験方法にしたがって各サンプルを測定した。結果を同表に示した。

第2表(比較例)

#		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	A	30											30			30		*1 *2	
	B		30											20			30		
	C			30									20						
	D				20														
	E					10	30	50									30		
II	M	70	70	70	80	90	70	50	80	60	80	80							
	N												80						
III	a								20	40			70			60	60		
	b										20			80					
	c										20								
その他	d															10			
	e																10		
ビニル重合体分子量		490	520	460	590	800	730	760	410	350	430	380	—	310	—	—	—	—	
A E 制使用量		15	15	15	15	26	20	—	15	15	15	15	25	25	10	20	20	10	
直後	スランプ	19.5	20.2	19.3	19.9	19.5	19.4	18.5	19.8	20.1	19.4	19.0	18.9	19.3	20.5	20.8	17.9	20.7	
	空気量	4.1	4.4	4.1	4.3	4.9	4.6	4.3	4.3	4.5	4.5	4.1	4.0	4.3	4.3	4.8	4.4	4.2	
60分	スランプ	13.9	14.2	13.5	13.1	12.0	11.4	12.9	14.5	13.9	14.7	13.5	12.1	13.5	13.9	13.9	13.9	14.2	
	空気量	3.3	3.6	3.6	3.3	4.4	3.6	3.5	3.5	3.9	3.5	3.2	3.1	3.5	3.8	3.9	3.8	3.7	
1週	圧縮強度	247	250	240	250	236	245	249	235	238	232	239	231	242	255	259	259	251	
	4週	399	395	410	398	398	408	390	388	395	389	380	385	392	406	410	404	401	

注) *1 はリグニンスルホン酸塩、 *2 はナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物である。

<発明の効果>

第2表に対する第1表の結果からも明らかに上
うに、本発明には、セメント粒子の分散性が大き
く、該分散性の経時変化が少なく、適正な空気量
を保持して硬化体の強度に優れ、経済性もよいと
いう効果がある。